

02 11.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年11月18日
Date of Application:

REC'D 23 DEC 2004

出願番号 特願2003-387885
Application Number:

WIPO

PCT

[ST. 10/C]: [JP2003-387885]

出願人 松下電器産業株式会社
Applicant(s):

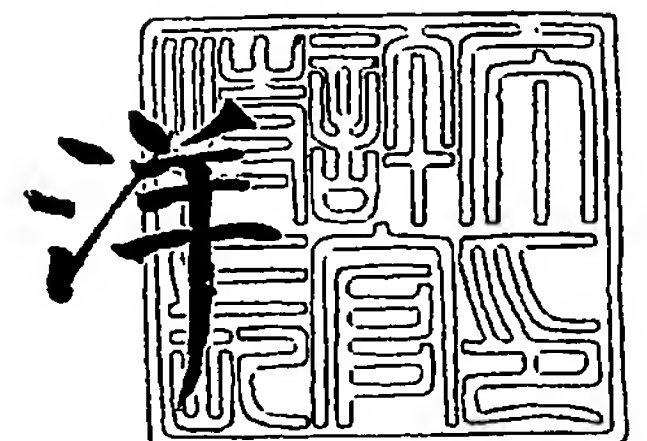
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年12月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 2036450102
【提出日】 平成15年11月18日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08G 61/00
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
 【氏名】 脇田 尚英
【特許出願人】
 【識別番号】 000005821
 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100097445
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 岩橋 文雄
【選任した代理人】
 【識別番号】 100103355
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 坂口 智康
【選任した代理人】
 【識別番号】 100109667
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 内藤 浩樹
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 011305
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

少なくとも非液晶性の有機半導体化合物と非液晶性の有機化合物とを混合することにより液晶性を発現する液晶性有機半導体混合物を塗布し形成したことを特徴とする導電性薄膜。

【請求項 2】

前記液晶性有機半導体混合物は、非液晶性の前記有機半導体化合物と非液晶性の前記有機化合物とを少なくとも水素結合させて形成していることを特徴とする 請求項 1 に記載の導電性薄膜。

【請求項 3】

前記導電性薄膜は、前記液晶性有機半導体混合物を所定の方向に配向させ、少なくとも前記有機半導体化合物が任意の方向に配向するように形成してなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の導電性薄膜。

【請求項 4】

前記有機半導体化合物および前記有機化合物は、窒素、酸素、硫黄およびハロゲン元素より選択された少なくとも一種の元素をそれぞれ有する化合物であり、前記元素同士が水素を介して結合していることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の導電性薄膜。

【請求項 5】

前記有機半導体化合物および前記有機化合物は、不飽和結合およびベンゼン環より選択された少なくとも一種をそれぞれ有する化合物であり、前記一種が、前記元素と水素を介して結合していることを特徴とする請求項 4 に記載の導電性薄膜。

【請求項 6】

前記有機半導体化合物は、アセン系、フタロシアニン系およびチオフェン系の材料の群より選択された少なくとも一つの系の有機半導体化合物からなる誘導体であることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載の導電性薄膜。

【請求項 7】

前記アセン系の有機半導体化合物が、ペンタセン誘導体であることを特徴とする請求項 6 に記載の導電性薄膜。

【請求項 8】

前記フタロシアニン系の有機半導体化合物が、銅フタロシアニン誘導体であることを特徴とする請求項 6 に記載の導電性薄膜。

【請求項 9】

前記導電性薄膜を形成した前記液晶性有機半導体混合物から、少なくとも前記有機化合物の成分を除去するように形成したことを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれかに記載の導電性薄膜。

【請求項 10】

前記有機化合物の成分を除去する方法が、前記液晶性有機半導体混合物から形成した前記導電性薄膜の加熱および紫外線照射の内の少なくとも一つの方法を使用するものであることを特徴とする請求項 9 に記載の導電性薄膜。

【請求項 11】

基板上に形成した薄膜トランジスタであって、非液晶性の有機半導体化合物と非液晶性の有機化合物とを少なくとも混合することにより液晶性を発現する液晶性有機半導体混合物を塗布し所定の方向に配向させて形成した有機半導体膜を半導体層として具備した薄膜トランジスタ。

【請求項 12】

前記液晶性有機半導体混合物は、非液晶性の前記有機半導体化合物と非液晶性の前記有機化合物とを少なくとも水素結合させて形成していることを特徴とする 請求項 11 に記載の薄膜トランジスタ。

【請求項 13】

前記半導体層は、前記有機半導体膜を形成する前記液晶性有機半導体混合物から、少なく

とも前記有機化合物の成分を除去するように形成していることを特徴とする請求項 11 または 12 に記載の薄膜トランジスタ。

【請求項 14】

前記有機半導体化合物および前記有機化合物は、請求項 1 から 8 のいずれかに記載の有機半導体化合物および有機化合物であることを特徴とする請求項 11 から 13 のいずれかに記載の薄膜トランジスタ。

【請求項 15】

基板上に形成する薄膜トランジスタの製造方法であって、非液晶性の有機半導体化合物と非液晶性の有機化合物とを少なくとも混合することにより液晶性を発現する液晶性有機半導体混合物を形成する工程と、当該混合物を基板上に塗布し、前記液晶性有機半導体混合物を所定の方向に配向させて有機半導体膜を形成する工程を備えた薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項 16】

前記液晶性有機半導体混合物は、非液晶性の前記有機半導体化合物と非液晶性の前記有機化合物とを少なくとも水素結合させて形成することを特徴とする請求項 15 に記載の薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項 17】

前記半導体層は、前記有機半導体膜を形成した前記液晶性有機半導体混合物から、少なくとも前記有機化合物の成分を除去するように形成することを特徴とする請求項 15 または 16 に記載の薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項 18】

請求項 11 から 14 のいずれかに記載の薄膜トランジスタを少なくとも画素単位に具備した画像表示装置。

【請求項 19】

請求項 11 から 14 のいずれかに記載の薄膜トランジスタを少なくとも形成した半導体回路装置を具備した電子機器。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 導電性薄膜および薄膜トランジスタ

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機半導体化合物から形成した導電性薄膜あるいは有機半導体膜と、これを半導体層とする薄膜トランジスタおよびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、有機半導体化合物などからなる有機系電子機能材料を用いることで、シリコンを用いた高温プロセスで必要とされる高コストの設備を準備することなく、室温かそれに近い低温でのプロセスで、しなやかで半導体の性質を示す有機半導体を利用した導電性薄膜や有機半導体膜を半導体層とする有機半導体薄膜トランジスタ（有機TFT）、有機電界発光素子（有機EL）などの薄膜デバイスなどを実現できる可能性がある。また、しなやかな上記薄膜デバイスを形成する基板として、機械的フレキシビリティがあり、しなやかな性質を有するプラスチック基板や樹脂フィルムなどを使用すれば、シートライクなあるいはペーパーライクな表示装置（ディスプレイ）、携帯機器や電子機器などを実現できる可能性がある。

【0003】

従来、低分子系あるいは高分子系の有機半導体化合物をそのまま堆積した導電性薄膜においては、その層の中で構成する有機半導体化合物の分子軸が乱雑に配列するため、電荷移動が滑らかに起きず、電気伝導率が低下し、キャリア移動度が高くならなかった。そのため、上記有機半導体化合物を配向配列させることにより、特性を向上させる有機半導体膜を半導体層として形成した薄膜トランジスタの報告がなされている。

【0004】

例えば、ペンタセンなどからなる結晶性の低分子系有機半導体化合物を使用して蒸着技術により配列させた導電性薄膜あるいは有機半導体膜を形成し、これを半導体層とした薄膜トランジスタ（TFT）の作成が報告されている（例えば、非特許文献1参照）。

【0005】

非特許文献1において、有機半導体化合物であるペンタセンが基板上に蒸着され、薄膜トランジスタの半導体層として形成されている。ペンタセンは、基板温度室温（27℃）、蒸着レート 1 Å s^{-1} で蒸着され、ペンタセン分子が基板法線方向に略配列して結晶粒界が少ない薄膜相を出現させることにより、有機半導体膜としては約 $0.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という比較的高い値を持つチャネルのキャリア移動度を得たことが報告されている。しかし、非特許文献1の従来技術によって、ペンタセン分子を蒸着によって配列させた、良好で大きな面積のペンタセン結晶を得るのは実際上困難であり、シングル結晶に近い有機半導体膜をしなやかな基板上に半導体層として形成した薄膜トランジスタは、その取り扱いによっては半導体層が破壊され、性能欠陥が発生するという問題がある。また、さらに、その製造において、蒸着装置が高価格であり、さらに上記結晶を得るための蒸着レートが低い場合工程時間が長くなるなど、製造コストが高くなるという問題がある。

【0006】

また、従来の他の技術として、有機半導体膜が、側鎖に液晶性置換基が導入された有機半導体ポリマーにより構成され、そのポリマーの骨格鎖の方向を任意の方向に配向させた薄膜トランジスタが開示されている（例えば、特許文献1参照）。

【0007】

特許文献1において、特に有機半導体膜における有機半導体ポリマーが、チオフェンの3位あるいは4位にPCH系のような液晶性置換基が導入されたポリチオフェン誘導体の液晶相を半導体層として形成して、チオフェンポリマーの主鎖方向を配向させることにより、薄膜トランジスタのチャネルのキャリア移動度として $6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を得たことが開示されている。

【0008】

図5は、従来例の薄膜トランジスタの構成を示す断面概念図である。特許文献1によれば、図5に示すように、薄膜トランジスタ60は、ゲート電極63を形成した絶縁性基板61上に、ゲート絶縁膜62を介して有機半導体膜69が形成されていて、さらに、絶縁性基板61と有機半導体膜69との間には、ソース電極64およびドレイン電極65が有機半導体膜69と直接接続するように形成されている。有機半導体膜69は、PCH系液晶化合物(PCH504)ーチオフェンを触媒重合法により重合し、この重合体をクロロホルム溶媒に溶かし、液晶相を示させ、これをキャスト法により膜厚1 μ mでゲート絶縁膜62、ソース電極64およびドレイン電極65に塗布して形成している。そして、ソース電極64およびドレイン電極65上にわたって配向処理制御を行った有機半導体膜69が形成される。形成された有機半導体膜69を構成する有機半導体ポリマーに導入された液晶性置換基を、ラビング方向に対して平行方向に配向させることができる。有機半導体ポリマーの骨格鎖は、作製される有機半導体膜の膜厚が薄いため、側鎖である液晶性置換基に対してある一定の方向に配列することにより、配向処理により液晶性置換基の配列方向を制御することを通して、有機半導体ポリマーの骨格鎖の配列方向を制御することが可能となる。

【0009】

特許文献1において、有機半導体膜が、液晶性置換基が導入されたポリチオフェン誘導体の液晶性ポリマーで形成され、薄膜トランジスタの半導体層として形成されている。形成された有機半導体膜は、液晶性ポリマーにおける液晶相において、液晶性置換基が配向することによりポリマーの主鎖方向を配向させやすい。

【0010】

しかし、特許文献1の技術は、ポリマーを所定の方向に配向させるために、キャリア移動度が低い値のポリマー材料分子中に、さらに電荷移動に寄与しないPCH系液晶化合物が側鎖として個々のチオフェン分子に結合した形で導入している。そのため、簡便な方法で配向させた有機半導体膜を形成することができるが、電荷移動の点では良い影響を与えず、むしろキャリア移動度が低下する有機半導体膜となっていて、形成された薄膜トランジスタのチャネルのキャリア移動度を低くさせるという問題があった。

【非特許文献1】C. D. Dimitrakopoulos, 他1名, IBM J. RES. & DEV. VOL. 45 NO. 1 JAN. 2001 pp19

【特許文献1】特開平09-083040号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

非特許文献1の技術では、低分子系有機半導体化合物であるペンタセンを基板上に蒸着して導電性薄膜を形成しているが、大きな面積でペンタセン結晶を得るのは実際上困難であり、また、しなやかな基板上に上記結晶を半導体層として形成した薄膜トランジスタは、その取り扱いにより、半導体層に欠陥が発生するという問題がある。さらに、低い蒸着レートによる蒸着方法のため、製造コストが高くなるという問題があった。

【0012】

特許文献1の技術では、有機半導体ポリマーを所定の方向に配向させるために、キャリア移動度が低い値の有機半導体ポリマー材料分子中に、さらに電荷移動に寄与しないPCH系液晶化合物を側鎖として化学的に結合させて導入しているために、有機半導体ポリマーは配向するが、電荷移動の点では良い影響を与えず、むしろキャリア移動が低下する材料あるいは方法となっていて、形成された薄膜トランジスタのチャネルのキャリア移動度は低い値のままであるという問題があった。

【0013】

上記問題を解決するためには、有機半導体化合物の特性を引き出して、その分子自体を所定の方向に配向させて並ばせることにより、電子やホールの流れをより滑らかにさせ、導電性薄膜や有機半導体膜としての特性をより安定させて向上させる必要がある。近い将来に必要とされる、より高性能でより微小なデバイスの応用に対応した導電性薄膜や、こ

れを半導体層とした薄膜トランジスタを実現するためには、高いキャリア移動度を安定させて保持する有機半導体膜や、その製造コストを安価にする必要がある。

【0014】

本発明は、このような問題に鑑みなされたもので、非液晶性の有機半導体化合物および有機化合物とを、水素結合により結合させて、液晶性を発現する液晶性有機半導体混合物を作成し、その液晶性有機半導体混合物を所定の方向に配向させるように形成することにより、簡便で低コストの方法で少なくとも上記有機半導体化合物の分子を所定の方向に配向させることができ、有機半導体化合物が本来有する高いキャリア移動度をさらに向上させて維持形成した導電性薄膜の実現と、これを有機半導体膜の半導体層として利用した薄膜トランジスタおよびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明は、前記課題を解決するために、以下の手段を採用した。

【0016】

すなわち、本発明の導電性薄膜は、非液晶性の有機半導体化合物と非液晶性の有機化合物とを少なくとも混合することにより液晶性を発現する液晶性有機半導体混合物（超分子）とし、その液晶性有機半導体混合物を塗布し形成したことを要旨とする。また、具体的には、液晶性有機半導体混合物は、非液晶性の有機半導体化合物と非液晶性の有機化合物とを少なくとも水素結合させて形成していることを特徴とするものである。また、さらに具体的には、導電性薄膜は、液晶性有機半導体混合物を所定の方向に配向させ、少なくとも有機半導体化合物が任意の方向に配向するように形成していることを特徴とするものである。

【0017】

これにより、本発明の導電性薄膜は、非液晶性の有機半導体化合物および有機化合物とを混合して水素結合させて、液晶性を発現する液晶性有機半導体混合物とし、その液晶性有機半導体混合物を塗布して、所定の方向に配向させるように形成することにより、少なくとも有機半導体化合物の分子を、任意の方向に配向させることができるという簡便な方法によって、有機半導体化合物が有する高いキャリア移動度や電気伝導率を向上させ、かつ安定に形成することができる。

【0018】

また、詳しくは、有機半導体化合物および有機化合物は、窒素、酸素、硫黄およびハロゲン元素より選択された少なくとも一種の元素をそれぞれ有する化合物であり、元素同士が水素を介して結合していることを特徴とするものである。また、さらに詳しくは、有機半導体化合物および有機化合物は、不飽和結合およびベンゼン環より選択された少なくとも一種をそれぞれ有する化合物であり、その一種が、上記元素と水素を介して結合していることを特徴とするものである。また、好ましくは、有機半導体化合物は、アセン系、フタロシアニン系およびチオフェン系の材料の群より選択された少なくとも一つの系の有機半導体化合物からなる誘導体であることを特徴とするものである。また、さらに好ましくは、アセン系の有機半導体化合物が、ペンタセン誘導体であることを特徴とするものである。また、別にさらに好ましくは、フタロシアニン系の有機半導体化合物が、銅フタロシアニン誘導体であることを特徴とするものである。また、望ましくは、導電性薄膜を形成した液晶性有機半導体混合物から、少なくとも有機化合物の成分を除去するように形成したことを特徴とするものである。また、さらに望ましくは、有機化合物の成分を除去する方法が、液晶性有機半導体混合物から形成した導電性薄膜の加熱および紫外線照射の内の少なくとも一つの方法を使用するものであることを特徴とするものである。

【0019】

また、本発明の薄膜トランジスタは、基板上に形成した薄膜トランジスタであって、非液晶性の有機半導体化合物と非液晶性の有機化合物とを少なくとも混合し水素結合させて、液晶性を発現する液晶性有機半導体混合物とし、その液晶性有機半導体混合物を塗布し所定の方向に配向させて有機半導体膜を形成し、これを半導体層として具備したものであ

る。また、望ましくは、半導体層は、有機半導体膜を形成する液晶性有機半導体混合物から、少なくとも有機化合物の成分を除去するように形成していることを特徴とするものである。

【0020】

これにより、非液晶性の有機半導体化合物と非液晶性の有機化合物とを混合して水素結合させた液晶性有機半導体混合物を、所定の方向に配向させるとともに有機半導体化合物を任意の方向に配向させ、さらに有機化合物の成分を除去するという簡便な方法で有機半導体膜を形成しているので、有機半導体化合物が本来有する高いキャリア移動度をさらに向上させた有機半導体膜を半導体層とした薄膜トランジスタとすることができる。

【0021】

また、詳しくは、有機半導体化合物および有機化合物は、上記に記載のいずれかの有機半導体化合物および有機化合物であることを特徴とするものである。

【0022】

また、本発明の薄膜トランジスタの製造方法は、基板上に形成する薄膜トランジスタの製造方法であって、非液晶性の有機半導体化合物と非液晶性の有機化合物とを少なくとも混合することにより液晶性を発現する液晶性有機半導体混合物とした後、これを基板上に塗布し、その液晶性有機半導体混合物を所定の方向に配向させて有機半導体膜を形成し、有機半導体膜を半導体層として形成するというものである。また、具体的には、液晶性有機半導体混合物は、非液晶性の有機半導体化合物と非液晶性の有機化合物とを少なくとも水素結合させて形成することを特徴とするものである。また、さらに具体的には、半導体層は、有機半導体膜を形成した液晶性有機半導体混合物から、少なくとも有機化合物の成分を除去するように形成することを特徴とするものである。

【0023】

これにより、非液晶性の有機半導体化合物と非液晶性の有機化合物とを混合して水素結合させた液晶性有機半導体混合物を、基板上に塗布して所定の方向に配向させることで、任意の方向に配向した有機半導体膜を簡便に形成することができ、さらに、上記液晶性有機半導体混合物から、少なくとも有機化合物の成分を除去するように形成するという簡便な方法により、有機半導体化合物が本来有する高いキャリア移動度をさらに向上させて形成した有機半導体膜を半導体層とした薄膜トランジスタを、安価に製造することができる。

【0024】

また、本発明の画像表示装置は、上記に記載のいずれかの薄膜トランジスタを少なくとも画素単位に具備する画像表示装置とするものである。また、本発明の電子機器は、上記に記載のいずれかの薄膜トランジスタを少なくとも有した半導体回路装置を具備する電子機器とするものである。

【0025】

これにより、高いキャリア移動度を有する微小な形状の薄膜トランジスタを使用することにより、高精細な画像表示装置、微細な半導体回路装置、超小型の電子機器とすることができる。

【0026】

なお、以上に述べた各構成は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、互いに組み合わせることが可能である。

【発明の効果】

【0027】

以上のように、本発明の導電性薄膜によれば、非液晶性の有機半導体化合物と非液晶性の有機化合物とを混合して水素結合させて液晶性有機半導体混合物とし、これを塗布して所定の方向に配向させ、少なくとも有機半導体化合物が任意の方向に配向するように形成するという簡便な方法によって、有機半導体化合物が有する高いキャリア移動度を向上させ、かつ安定に形成することができる。

【0028】

また、本発明の薄膜トランジスタによれば、非液晶性の有機半導体化合物と非液晶性の有機化合物とを混合して水素結合させた液晶性有機半導体混合物を、所定の方向に配向させ、さらに有機化合物の成分を除去するという簡便な方法で有機半導体膜を形成しているので、有機半導体化合物が本来有する高いキャリア移動度をさらに向上させた有機半導体膜を半導体層とした薄膜トランジスタとすることができる。

【0029】

また、本発明の薄膜トランジスタの製造方法によれば、非液晶性の有機半導体化合物と非液晶性の有機化合物とを混合して水素結合させた液晶性有機半導体混合物を、基板上に塗布して所定の方向に配向させることで、任意の方向に配向した有機半導体膜を簡便に形成することができる。さらに、少なくとも有機化合物の成分を除去するように形成するという簡便な方法により、有機半導体化合物が本来有する高いキャリア移動度をさらに向上させて形成した有機半導体膜を半導体層とした薄膜トランジスタを、安価に製造することができる。

【0030】

また、安価で高いキャリア移動度を有する微小な形状の薄膜トランジスタを使用することにより、安価で高性能高精細な画像表示装置や超小型の半導体回路装置、超小型電子機器とすることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0031】

以下、本発明の実施の形態について、図面を用いて説明する。なお、以下で説明する図面において、同一要素については同じ番号を付している。

【0032】

(実施の形態1)

図1は、本発明の実施の形態1の導電性薄膜の作成工程を説明する断面概念図である。なお、図1において、煩雑のため一部の工程の図示を省略している。図1に従い、導電性薄膜1の作成について説明する。本実施の形態1において、まず(化1)に示す非液晶性のペンタセン誘導体からなる有機半導体化合物材料と、(化2)に示す非液晶性の有機化合物材料とをモル比約1:1で混合する。

【0033】

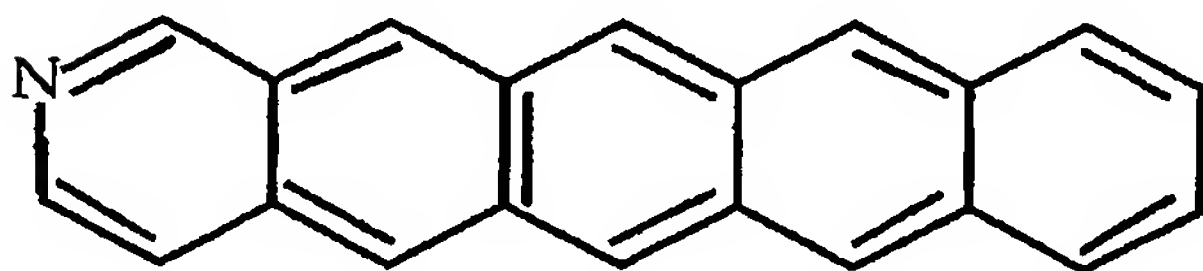
(化1)に示すペンタセン誘導体化合物は、有機半導体化合物材料であるペンタセンの少なくとも末端にあるベンゼン環の炭素原子の少なくとも1個を、水素原子より電気的に陰性の原子である窒素(N)に置換した化合物である。

【0034】

また、(化2)に示す非液晶性の有機化合物は、カルボキシ基を持つ安息香酸誘導体である。(化2)の安息香酸誘導体において、アルコキシ基は少なくとも炭素数3から8程度のものであるのが望ましいが、これらに限定するものではない。また上記において、非液晶性の有機化合物を安息香酸誘導体として説明したが、ビフェニルカルボン酸誘導体でも使用が可能である。

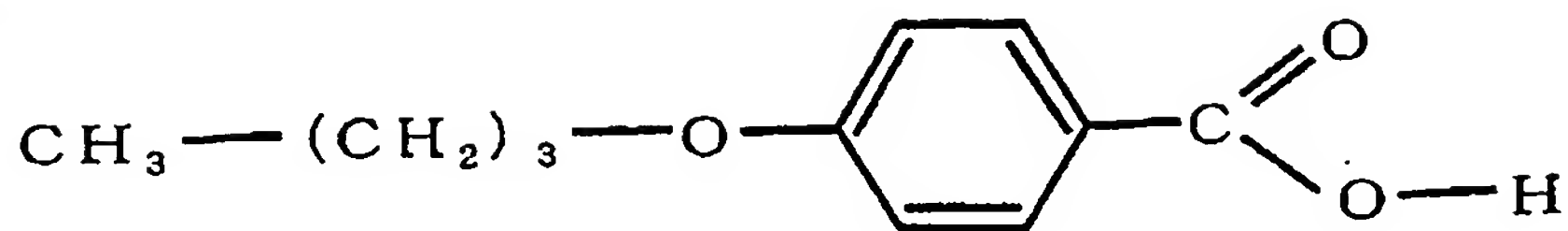
【0035】

【化1】



【0036】

【化2】

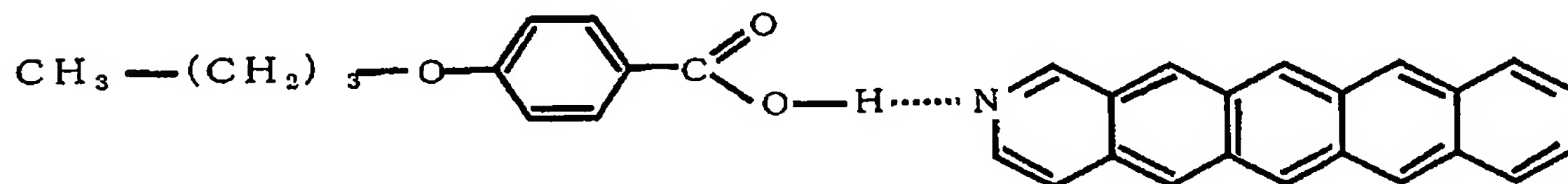


【0037】

(化1) の非液晶性のペンタセン誘導体と、(化2) の非液晶性の安息香酸誘導体を混合すると、(化3) に示すように、ペンタセン誘導体と安息香酸誘導体は水素結合し、混合するだけで自発的にスメクチック液晶を示す超分子である液晶性有機半導体混合物を形成した。超分子とは、ペンタセン誘導体と安息香酸誘導体それぞれ単独では、分子配向もしないし液晶性も示さない非液晶性の化合物であるが、混合されてできた混合物である液晶性有機半導体混合物は、新しい性質である液晶性を発現する構造となっていることを意味する。また、上記液晶性有機半導体混合物は、共有結合よりずっと弱い水素結合をしたものであるが、室温に近いプロセスで扱える安定した材料となっている。

【0038】

【化3】



【0039】

図1(a) に示すように、ガラス基板やプラスチック基板などの基板2上に少なくとも2個の電極6、7を対向して設ける。発現する液晶相を配向させるために、ポリイミドをスピコート法により膜厚100nmで成膜して焼成し、基板2上に配向膜(図示省略)を形成し、少なくとも電極6、7間にまたがって存在する配向膜上に配向処理を行った。配向処理は、液晶表示技術において基板間に注入される液晶材料を配向させる方法と同様に、配向膜表面を無塵布で所定の一定の方向に、例えば電極6、7の方向(矢印方向)にラビングすることにより行う。

【0040】

次に、図1(b) において、非液晶性のペンタセン誘導体(化1) と非液晶性の安息香酸誘導体(化2) を混合することにより、水素結合により超分子構造となった液晶性有機半導体混合物3を、図1(a) において配向処理された基板2上の電極6、7にまたがって、キャスト法により約1μmの厚みで塗布して形成する。

【0041】

図1(c) において、導電性薄膜1は、スメクチック液晶相を示す液晶性有機半導体混合物3が形成された超分子構造の分子長軸方向が、所定の方向である矢印方向に向けて配向することで、その構成分子である上記ペンタセン誘導体の分子長軸方向を所望の任意の方向に配向させることができる。つまり、作成される液晶性有機半導体混合物3の膜厚が薄いため、配向処理により所定の一定方向に配向させた液晶性有機半導体混合物3に対して、内部の構成分子である有機半導体化合物におけるペンタセン誘導体の長軸方向も、所望の任意の一定方向に、例えば、電極6、7の方向に配列することとなる。従って、配向処理により、混合された液晶性有機半導体混合物3の配列方向を所定の方向に制御することを通して、有機半導体化合物の長軸方向を任意の方向に配列制御することが可能となる。図1(c) では、上記所定の方向と上記任意の方向は電極間方向(矢印方向)と略同じとしている。使用する化合物の組み合わせによっては、配向処理方向である所定の方向と形成される任意の方向とは異なるので、所望の任意の方向が得られるように所定の方向を選ぶ必要がある。

【0042】

本実施の形態 1 によって、導電性薄膜は、液晶性有機半導体混合物中のペンタセン誘導体の分子長軸方向を所望の任意の方向に配向させることで、電荷移動が電極間方向に滑らかに起きる導電性薄膜となり、電気伝導率やキャリア移動度が向上し、導電性薄膜あるいは有機半導体膜のキャリア移動度として、約 $0.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という値を得ることができた。この値は、蒸着された従来の結晶性のペンタセンに比べても同一レベルのキャリア移動度である。

【0043】

図 2 は、本発明の実施の形態 1 の別の実施例である導電性薄膜の構成を示す断面概念図である。図 2 における導電性薄膜 11 が図 1 と異なる点とは、図 1 (c) の導電性薄膜 1 を形成する液晶性有機半導体混合物 3 から、少なくとも電荷移動の観点からは余分な構成分子である有機化合物の成分を除去していることである。非液晶性のペンタセン誘導体 (化 1) と非液晶性の安息香酸誘導体 (化 2) とを混合することにより、水素結合をして超分子構造となった液晶性有機半導体混合物 3 から、有機化合物である安息香酸誘導体成分を除去する。液晶性有機半導体混合物 3 から有機化合物を除去するために、液晶性有機半導体混合物 3 を加熱することにより水素結合を破壊し、有機化合物分子を飛散させる。図 1 (c) の液晶性有機半導体混合物 3 を摂氏約 180 度に加熱することにより、電荷移動の観点からは余分な構成分子である安息香酸誘導体 (化 2) は昇華飛散して、任意の方向に配向させた有機半導体化合物であるペンタセン誘導体 (化 1) が残り、図 2 の良好な特性を有する導電性薄膜 11 を形成することができた。

【0044】

本実施の形態 1 の別の実施例による上記簡便な方法によって作成したペンタセン誘導体有機半導体による導電性薄膜 11 のキャリア移動度としては、さらに向上した約 $1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という高い値を得ることができ、ペンタセン有機半導体化合物が有する高いキャリア移動度をさらに向上させて形成することができることが確認された。この値は、従来の蒸着で形成されたペンタセン有機半導体結晶相の有するキャリア移動度約 $0.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ よりも高い値である。また、導電性薄膜 11 は、しなやかなプラスチック基板上に $100 \times 100 \text{ mm}$ の大面積に渡ってほぼ均一に安定して作成することができ、上記プラスチック基板を適度に曲げても欠陥が生じることがないことが確認できた。

【0045】

上記において、液晶性有機半導体混合物 3 から有機化合物を除去する方法として、液晶性有機半導体混合物 3 を加熱して有機化合物を除去するとして説明したが、感光性を有する有機化合物を混合して液晶性を発現する液晶性有機半導体化合物に、紫外線を照射することにより、あるいはこれに加熱を加えることにより、上記感光性の有機化合物を揮発あるいは昇華させて除去しても構わない。

【0046】

上記により、本発明の導電性薄膜によれば、非液晶性の有機半導体化合物と非液晶性の有機化合物とを混合して水素結合させて液晶性有機半導体混合物とし、これを塗布して所定の方向に配向させ、少なくとも有機半導体化合物が任意の方向に配向するように形成するという簡便な方法によって、有機半導体化合物が有する高いキャリア移動度を向上させ、かつ安定に形成することができる。

【0047】

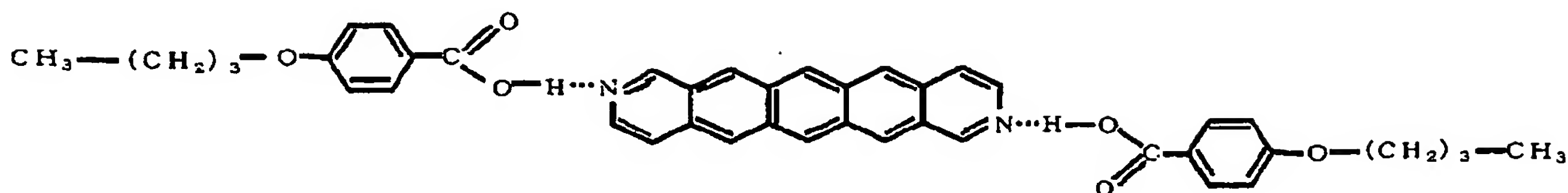
また、さらに本発明の導電性薄膜として、液晶性有機半導体混合物から、少なくとも有機化合物の成分を除去するように形成することにより、有機半導体化合物が有する高いキャリア移動度をさらに向上させ、かつ安定に形成することができる。

【0048】

本実施の形態 1 において、(化 1) に示すペンタセン誘導体は置換された窒素が 1 個であるが、複数個の炭素を窒素に置換したペンタセン誘導体でもよく、その混合比率は上記に限定するものではない。例えば、窒素原子が 2 個置換されたペンタセン誘導体分子は、(化 2) の安息香酸誘導体の 2 分子と二重の水素結合を形成して認識することができ、(化 4) に示すような超分子構造の液晶性有機半導体混合物とすることができる。

【0049】

【化4】



【0050】

また、上記において、液晶性有機半導体混合物を塗布する方法としては、上記キャストイング法の他に、滴下法、スピナー塗布法、浸漬塗布法、スクリーン印刷などの印刷法、ロール塗布法、インクジェット塗布法、スプレー塗布法などの方法によることができる。

【0051】

また、上記において、液晶性有機半導体混合物からなる導電性薄膜や有機半導体膜を任意の方向へ配向させる方法としては、(1) 配向処理が施された配向膜の上に導電性薄膜や有機半導体膜を形成する上記方法、(2) 導電性薄膜や有機半導体膜に電界印加する方法、(3) 導電性薄膜や有機半導体膜に磁界印加する方法等が挙げられる。

【0052】

また、上記において、配向膜としては、酸化ケイ素等の無機系配向膜、又はナイロン、ポリビニルアルコール、ポリイミド、単分子膜等の有機系の配向膜が挙げられる。これらの配向膜は、斜め蒸着、回転蒸着により形成したり、高分子液晶、LB膜を用いて配向させたり、磁場による配向、スぺーサエッジ法による配向、ラビング法等により一定の方向に配向させられている。なお、この配向膜は、配向膜としての作用のみのために形成してもよいし、絶縁層、ゲート絶縁膜等の種々の作用をする膜と兼ねてもよいし、絶縁性基板表面を適用してもよい。上記配向処理方法は、本発明の全ての実施の形態において利用できる。

【0053】

(実施の形態2)

図3は、本発明の実施の形態2の薄膜トランジスタの構成を示す断面概念図である。図1、図2と同一要素については同じ番号を付している。図3において、薄膜トランジスタ20は、絶縁性の基板2上に所望の形状のゲート電極25が形成されており、さらにゲート電極25上にゲート絶縁膜23を介してチャネル層を構成する半導体層21が形成されている。また、絶縁性の基板2と半導体層21との間には、ソース電極26、ドレイン電極27が半導体層21と直接接続するように形成されている。さらに、これらゲート電極25、ソース電極26、ドレイン電極27及び半導体層21の上には通常、保護膜が積層され、ソース電極26、ドレイン電極27には引出し電極がそれぞれ接続されるが、煩雑になるため図示を省略している。

【0054】

図4は、本発明の実施の形態2の薄膜トランジスタの作成工程を示す断面概念図である。図1～図3と同一要素については同じ番号を付している。また、図4において、薄膜トランジスタの作成に要する従来要素の一部については、煩雑になるので図示を省略する。

【0055】

図4(a)に示したように、プラスチック基板やガラス基板などの絶縁性の基板2の表面上に、アルミニウム膜を膜厚300nmで成膜し、フォトリソグラフィおよびエッチングによりゲート電極25を形成した。続いて、ゲート電極25を覆って基板2上に、ポリイミドをスピコート法により膜厚100nmで成膜してゲート絶縁膜23を形成した。

【0056】

そして、ゲート絶縁膜23上に、導電体膜としてインジウム錫酸化膜(ITO)をEB蒸着法により基板温度100℃、膜厚300nmで成膜し、フォトリソグラフィおよび

びエッチングを行い、ソース電極 26、ドレイン電極 27 を形成した。そして、少なくともソース電極 26、ドレイン電極 27 間に存在するゲート絶縁膜 23 上に配向処理を行った。または、配向処理したポリイミドのゲート絶縁膜 23 上に、ソース電極 26、ドレイン電極 27 を形成してもよい。配向処理の方法は、実施の形態 1 の配向処理方法と同じように、ゲート絶縁膜 23 表面を所定の方向に、例えばソース電極 26、ドレイン電極 27 の方向（矢印方向）に無塵布で一方向に擦る（ラビングする）ことにより行う。これにより、後述する液晶性有機半導体混合物の超分子の長軸を、ラビング方向に対して平行方向に揃えて配向させることができる。

【0057】

次に、図 3 に示したように、ゲート絶縁膜 23 上にチャネル層となる有機半導体膜 31 である半導体層 21 を形成する。有機半導体膜 31 である半導体層 21 は、実施の形態 1 における導電性薄膜を形成する時と同様、以下のように形成する。

【0058】

図 4 (b) において、非液晶性のペンタセン誘導体（化 1）と非液晶性の安息香酸誘導体（化 2）とを混合し、水素結合して超分子構造となった（化 3）に示す液晶性有機半導体混合物 3 を、図 4 (a) において配向処理された基板 2 上のソース電極 26、ドレイン電極 27 に少なくともまたがって、キャスト法により約 $1\ \mu\text{m}$ の厚みで塗布して形成する。スメクチック液晶相を示す液晶性有機半導体混合物 3 は、形成された超分子構造の分子長軸方向を所定の方向（矢印方向）に向けて配向することで、その内部構成分子である上記ペンタセン誘導体の分子長軸方向を所望の任意の方向に配向させることができる。つまり、作成される液晶性有機半導体混合物 3 の膜厚が薄いため、配向処理により所定の一定の方向に配向させた液晶性有機半導体混合物 3 に対して、内部の構成分子である有機半導体化合物ペンタセン誘導体の長軸方向も、所望の任意のほぼ一定方向に、ここではソース電極 26、ドレイン電極 27 の方向（矢印方向）に配列することとなる。図 4 (b) においては、上記所定の方向と上記任意の方向は電極間方向（矢印方向）と略同じとしている。使用する化合物の組み合わせによっては、配向処理方向である所定の方向と形成される任意の方向とは異なるので、所望の任意の方向が得られるように所定の方向を選ぶ必要がある。

【0059】

図 4 (c) において、図 4 (a)、(b) で非液晶性のペンタセン誘導体（化 1）と非液晶性の安息香酸誘導体（化 2）とを混合することで、水素結合して超分子構造となり塗布形成された液晶性有機半導体混合物 3 から、有機化合物である安息香酸誘導体成分を除去する。少なくとも液晶性有機半導体混合物 3 を加熱することにより、水素結合を破壊して有機化合物の安息香酸誘導体を飛散させ、任意の方向に配向した有機半導体化合物であるペンタセン誘導体のみをほぼ残した有機半導体膜 31 からなる半導体層 21 を形成した薄膜トランジスタ 20 を作成した。

【0060】

本実施の形態 2 による簡便な方法によって作成したペンタセン誘導体有機半導体膜からなる半導体層による薄膜トランジスタのチャネルのキャリア移動度として、約 $1.0\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ という高い値を得ることができ、ペンタセン有機半導体化合物が有する高いキャリア移動度をさらに向上させた薄膜トランジスタを形成することができることが確認された。この値は、従来の蒸着で形成されたペンタセン有機半導体結晶相の有する薄膜トランジスタキャリア移動度約 $0.6\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ よりも高い値である。また、 $100 \times 100\ \text{mm}$ の形状のしなやかなプラスチック基板上に、有機化合物である安息香酸誘導体成分を除去した有機半導体膜 31 からなる半導体層 21 を有する薄膜トランジスタ 20 を多数個安定して作成することができ、上記プラスチック基板を適度に曲げて多数個作成した薄膜トランジスタ 20 に欠陥が生じることがないことが確認できた。

【0061】

上記により、本発明の薄膜トランジスタによれば、非液晶性の有機半導体化合物と非液晶性の有機化合物とを混合して水素結合させた液晶性有機半導体混合物を、所定の方向に

配向させるとともに有機半導体化合物を任意の方向に配向させ、さらに有機化合物の成分を除去するという簡便な方法で有機半導体膜を形成しているので、有機半導体化合物が本来有する高いキャリア移動度をさらに向上させた有機半導体膜を半導体層とした薄膜トランジスタとすることができる。本発明の薄膜トランジスタにより、微小な回路デバイスや高性能電子デバイスなどに適用でき、優れた特性を持つ半導体層を有する薄膜トランジスタとして提供することができる。

【0062】

上記において、本発明に関する薄膜トランジスタは、ゲート絶縁層と、ゲート絶縁層と接触して設けた半導体層と、ゲート絶縁層の一方の側に接触して半導体層とは反対側に設けたゲート電極と、半導体層の少なくとも一方の側に接触してゲート電極に対して位置合わせしてゲート電極を挟むようにして設けたソース電極、ドレイン電極とを含む薄膜トランジスタである。本発明における薄膜トランジスタの構成は、ゲート電極を基板上のボトムに設けたボトムゲート型の薄膜トランジスタとして説明したが、ゲート電極をゲート絶縁膜上に基板とは反対側のトップに設けたトップゲート型の薄膜トランジスタの構成においても適用が可能である。

【0063】

また、本発明の実施の形態2における薄膜トランジスタの作成において、ゲート電極、ソース電極、ドレイン電極に使用できる物質は、電気導電性で、基板や半導体と反応しないものならば使用可能である。ドーピングしたシリコンや、金、銀、白金、プラチナ、パラジウムなどの貴金属や、リチウム、セシウム、カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ金属やアルカリ土類金属の他に、銅、ニッケル、アルミニウム、チタン、モリブデンなどの金属、また、それらの合金も使用できる。その他、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリフェニレンビニレンなどの導電性の有機物も使用できる。特に、ゲート電極は他の電極よりも電気抵抗が大きくても動作可能であるので、製造を容易にするためにソース電極、ドレイン電極とは異なる材料を使用することも可能である。

【0064】

また、上記ゲート絶縁膜は、電気絶縁性で、基板や電極、半導体と反応しないものならば使用可能である。基板として先に例示した柔軟なもの以外に、シリコン上に通常のシリコン酸化膜をゲート絶縁膜として用いるのも可能であるし、さらに、酸化膜形成後に樹脂などの薄層を設けてもゲート絶縁膜として機能する。また、ゲート絶縁膜として、基板や電極と異なる元素で構成される化合物をCVDや蒸着、スパッタなどで堆積したり、溶液で塗布、吹き付け、電解付着してもよい。また、薄膜トランジスタのゲート電圧を下げるために、誘電率の高い物質をゲート絶縁膜として用いることも知られており、強誘電性化合物や強誘電体ではないが誘電率の大きな化合物を用いてもよい。さらに、無機物に限らず、ポリフッ化ビニリデン系やポリシアニン化ビニリデン系などの誘電率の大きな有機物でもよい。

【0065】

また、本発明の導電性薄膜や薄膜トランジスタによれば、薄膜形成や半導体層の形成において、従来の低温の薄膜形成技術が使用できるので、フレキシブルで曲げることが可能なプラスチック板や薄いガラス基板の他に、薄い厚さのポリイミドフィルムなどのしなやかな性質を有する樹脂フィルムなどの基板も使用できる。例えば、ポリエチレンフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリイミドフィルム等が用いられる。これにより、プラスチックや樹脂フィルムを基板としたしなやかなフレキシブルなペーパーディスプレイあるいはシートディスプレイなどの用途を開くことができる。

【0066】

上記により、本発明の薄膜トランジスタの製造方法によって、非液晶性の有機半導体化合物と非液晶性の有機化合物とを混合して水素結合させた液晶性有機半導体混合物を、基板上に塗布して所定の方向に配向させることで、任意の方向に配向した有機半導体膜を簡便に形成することができ、さらに、上記液晶性有機半導体混合物から、少なくとも有機化

化合物の成分を除去するように形成するという簡便な方法により、有機半導体化合物が本来有する高いキャリア移動度をさらに向上させて形成した有機半導体膜を半導体層とした薄膜トランジスタを安価に製造することができる。

【0067】

なお、実施の形態1、2において、ペンタセン誘導体と安息香酸誘導体とが水素結合して液晶性有機半導体混合物を形成するとして説明したが、有機半導体化合物および有機化合物が、水素結合することにより液晶性を発現する液晶性有機半導体混合物の超分子構造となる組み合わせの有機半導体化合物および有機化合物であれば構わない。従って、本発明における有機半導体化合物および有機化合物は、少なくとも水素結合するために、水素原子より電氣的に陰性の原子である窒素、酸素、硫黄およびハロゲン元素より選択された少なくとも一種の元素をそれぞれ有していることが必要であり、それらの元素同士が水素を介して結合する化合物がよい。また別には、本発明における有機半導体化合物および有機化合物は、不飽和結合およびベンゼン環より選択された少なくとも一種をそれぞれ有していて、その一種が、上記の窒素、酸素、硫黄およびハロゲン元素のいずれかの元素と水素を介して結合する化合物がよい。

【0068】

また、上記において、有機半導体化合物としてペンタセン誘導体を使用して説明したが、ペンタセンの他に、ナフタセン、テトラセンなどのアセン系の有機半導体化合物誘導体、銅フタロシアニン誘導体のようなフタロシアニン系の有機半導体化合物誘導体、あるいはチオフェン系有機半導体化合物誘導体であっても構わない。

【0069】

また、上記において、非液晶性の有機半導体化合物と非液晶性の有機化合物を混合して水素結合させることにより、液晶性を発現する液晶性有機半導体混合物が形成する超分子構造は、ネマチック液晶、スメクチック液晶のようなほぼ棒状の超分子構造であってもよいし、ディスコチック液晶のような円盤状の超分子構造となっても構わない。

【0070】

また、本発明の導電性薄膜や薄膜トランジスタによれば、これを含む半導体回路装置を利用した画像表示装置を安価に形成することができる。画素のスイッチング素子として複数個配置して設け、アクティブマトリクス型の画像表示装置（ディスプレイ）を構成し、プラスチック基板などの上に、マトリクス型に配置した複数本の電極の各交差点近傍に配置した微細な上記薄膜トランジスタからなるスイッチング素子で情報信号を良好な特性でON/OFFすることができる。これにより、しなやかな基板を使用した高精細な画像表示装置である、リライタブル可能なペーパーライク電子ディスプレイやシートディスプレイを安価に製造することができる。また、上記導電性薄膜や薄膜トランジスタを含む半導体回路装置として、ディスプレイの周辺の駆動回路や制御回路（コントローラ）として、使用することにより、ディスプレイパネルと回路を一体で製作することになるので、安価で、しなやかなリライタブル可能なペーパーライク電子ディスプレイやシートディスプレイなどの画像表示装置とすることができる。アクティブマトリクス型のディスプレイパネルとして、ペーパーライクあるいはシート状のディスプレイパネルとして、液晶表示方式、有機EL方式、エレクトロクロミック表示方式（ECD）、電解析出方式、電子粉流体方式や干渉型変調（MEMS）方式などによるディスプレイパネル方式を使うことができる。

【0071】

また、上記導電性薄膜や薄膜トランジスタを含んだ安価な半導体回路装置により、携帯機器や無線ICタグ（RFIDタグ）などの超小型の使い捨て機器、あるいはその他の電子機器などに適用することもできる。

【産業上の利用可能性】

【0072】

本発明の導電性薄膜は、非液晶性の有機半導体化合物と非液晶性の有機化合物とを混合して水素結合させた液晶性有機半導体混合物から形成した、有機半導体化合物が有する高

いキャリア移動度や電気伝導率をさらに向上させ、かつ安定に形成できる導電性薄膜あるいは有機半導体膜であり、薄膜トランジスタや半導体回路や電子機器に有用である。また、これを半導体層として形成した薄膜トランジスタはより高性能で、かつ安価に製造することができる。これを使用した半導体回路装置はより超小型化高性能化で安価なものとすることができる。これらのデバイスを使用して、ペーパーライクあるいはシート状などの画像表示装置や、小型高性能半導体回路装置を使用した携帯機器や、無線ICタグなどの使い捨て機器、あるいはその他の電子機器、ロボット、超小型医療器具、その他の産業分野に利用することができ、その産業上の利用可能性は非常に広く且つ大きい。

【図面の簡単な説明】

【0073】

【図1】本発明の実施の形態1の導電性薄膜の作成工程を説明する断面概念図

【図2】本発明の実施の形態1の別の実施例である導電性薄膜の構成を示す断面概念図

【図3】本発明の実施の形態2の薄膜トランジスタの構成を示す断面概念図

【図4】本発明の実施の形態2の薄膜トランジスタの作成工程を示す断面概念図

【図5】従来例の薄膜トランジスタの構成を示す断面概念図

【符号の説明】

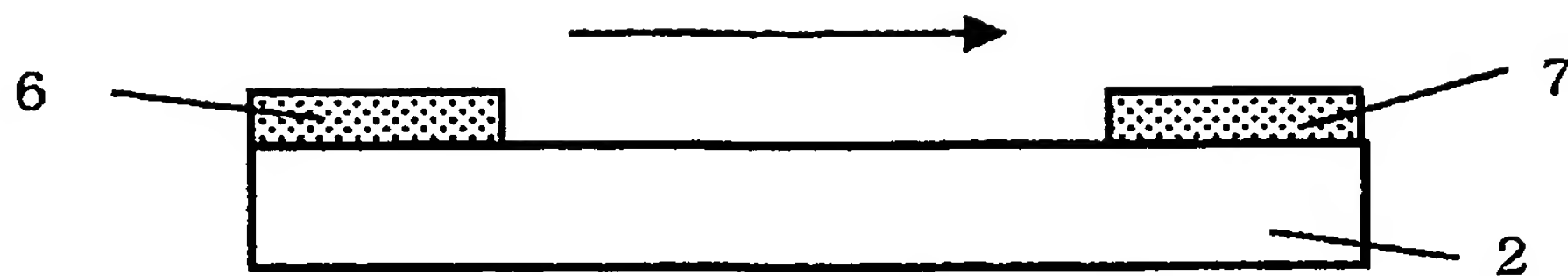
【0074】

- 1, 11 導電性薄膜
- 2, 61 基板
- 3 液晶性有機半導体混合物
- 6, 7 電極
- 20, 60 薄膜トランジスタ
- 21 半導体層
- 23, 62 ゲート絶縁膜
- 25, 63 ゲート電極
- 26, 64 ソース電極
- 27, 65 ドレイン電極
- 31, 69 有機半導体膜

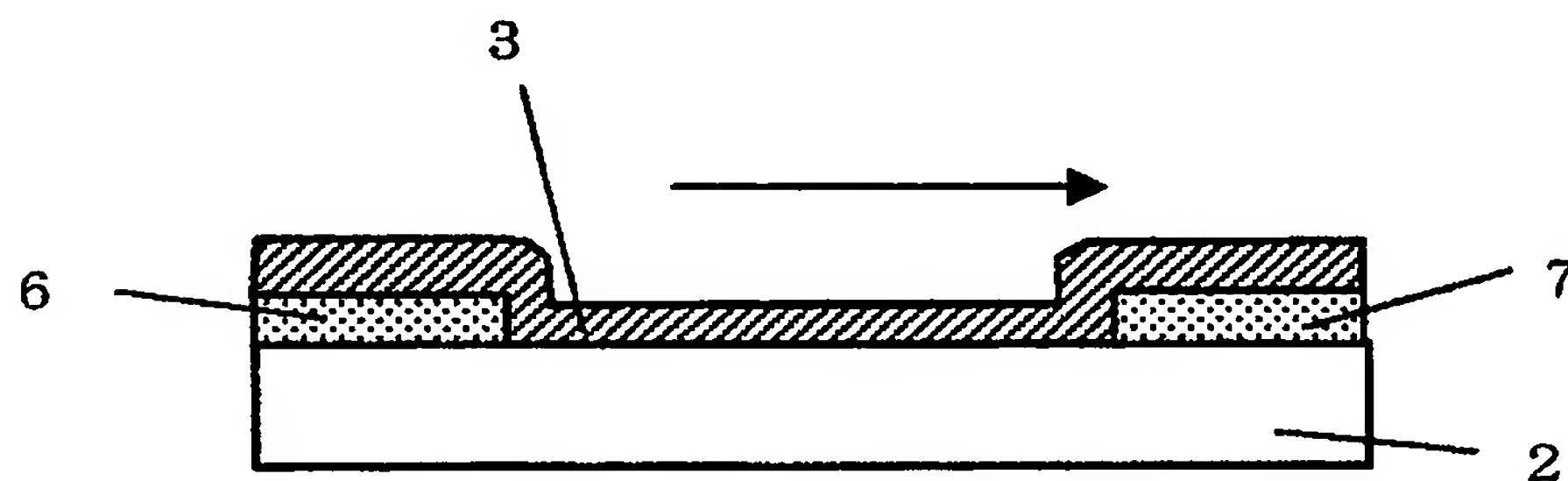
【書類名】 図面

【図 1】

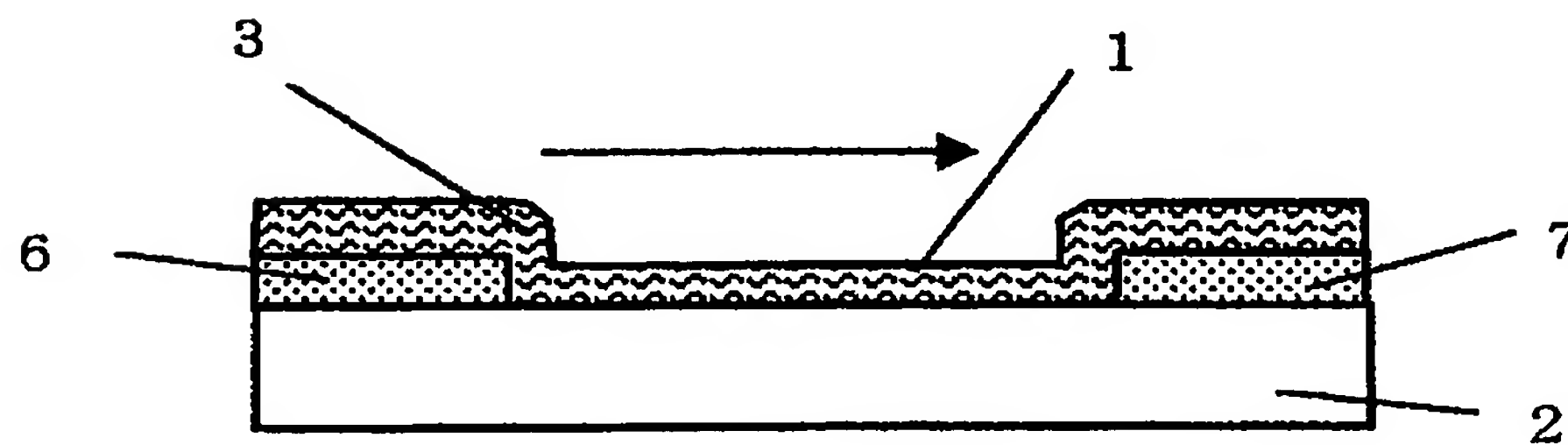
(a)



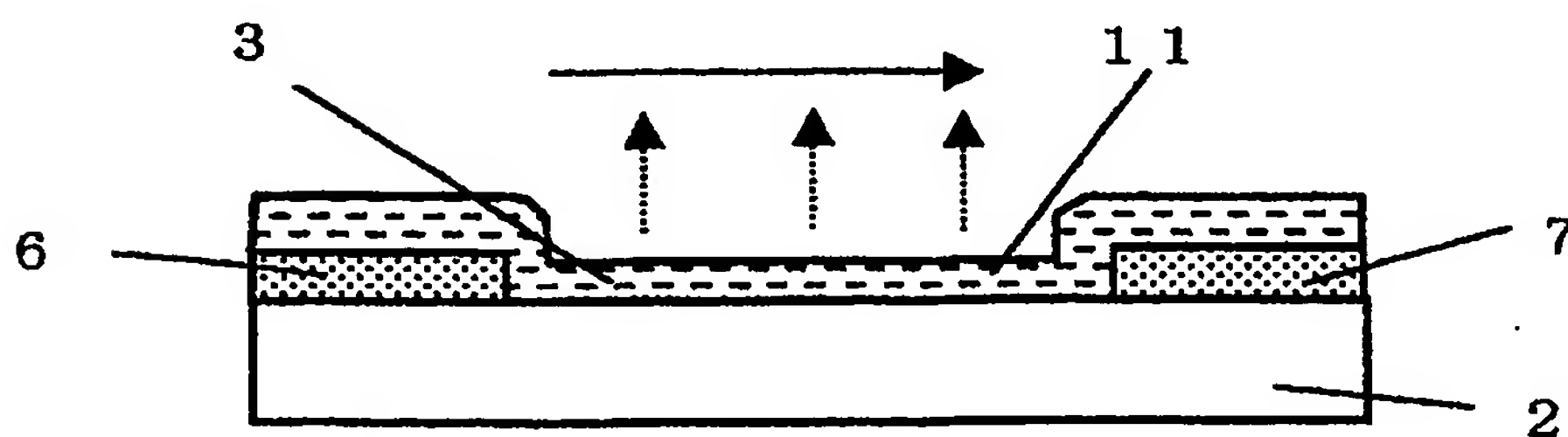
(b)



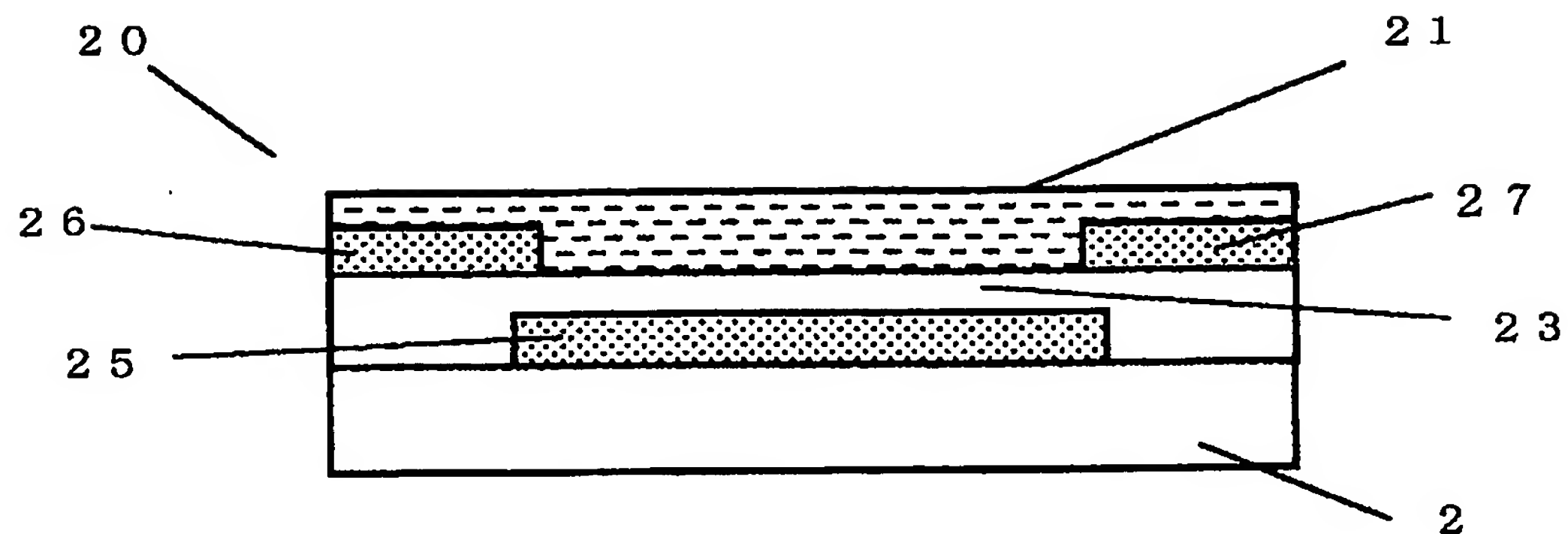
(c)



【図 2】

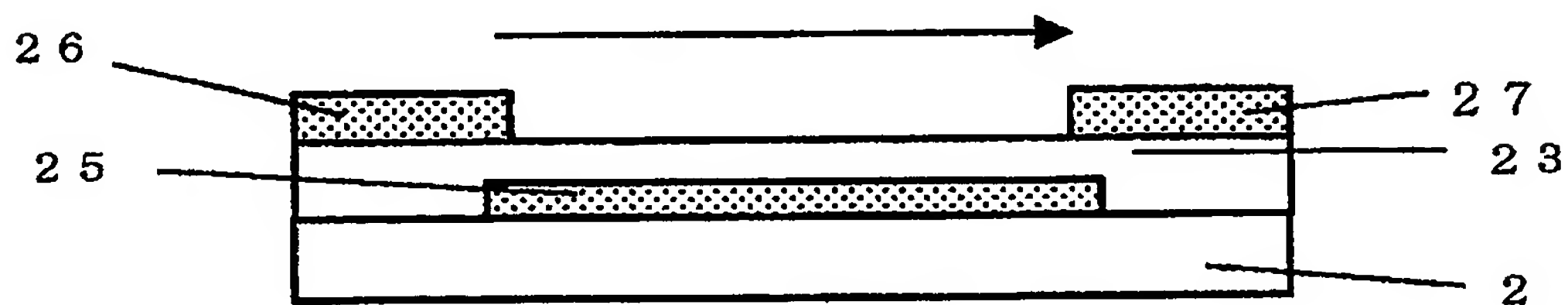


【図 3】

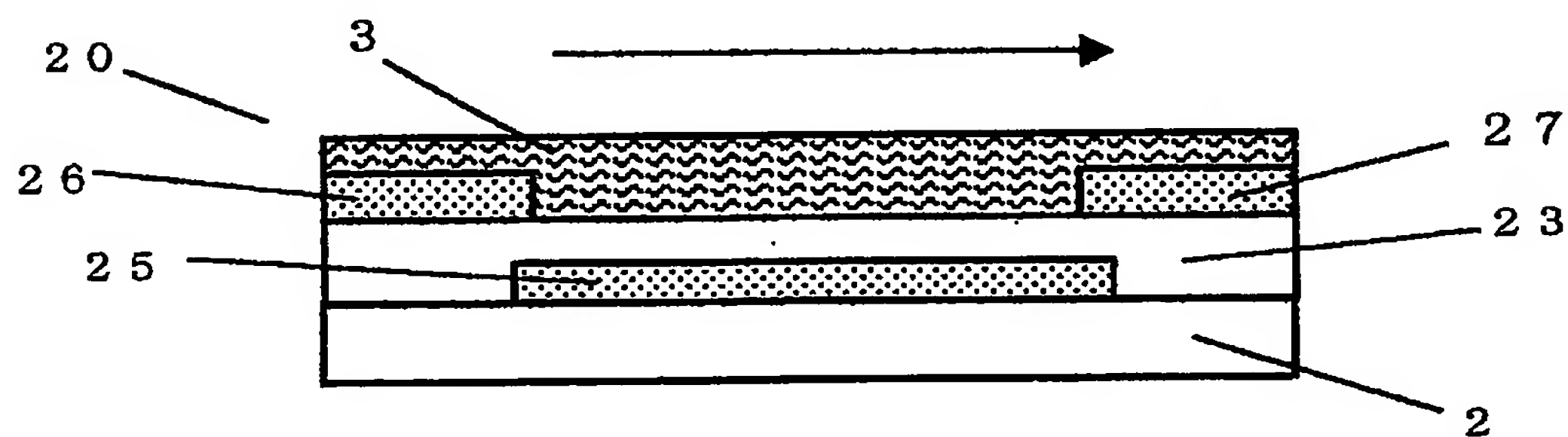


【図 4】

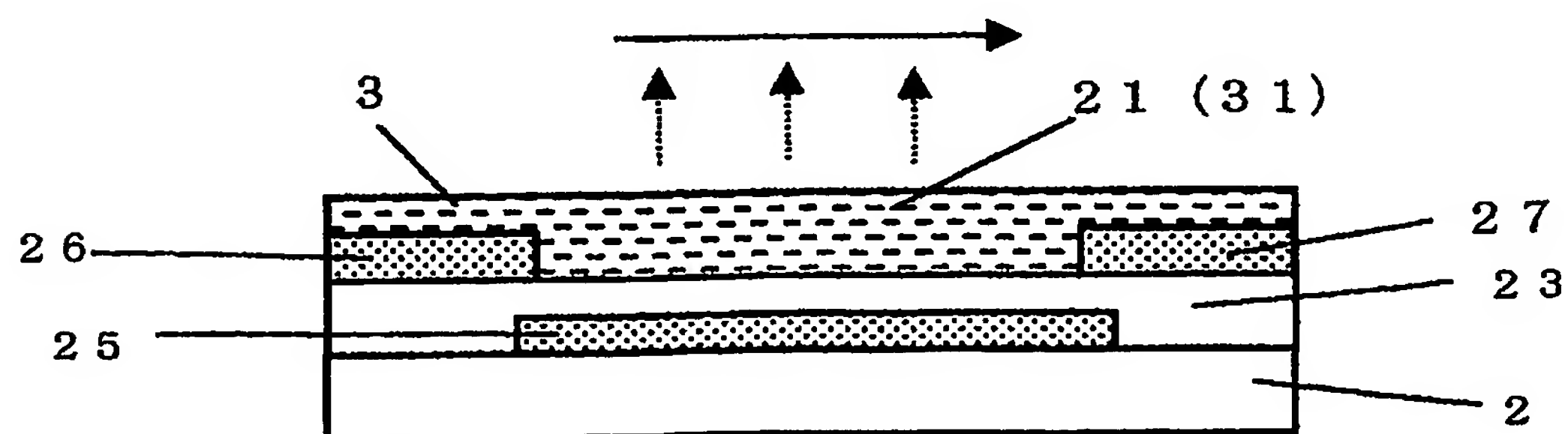
(a)



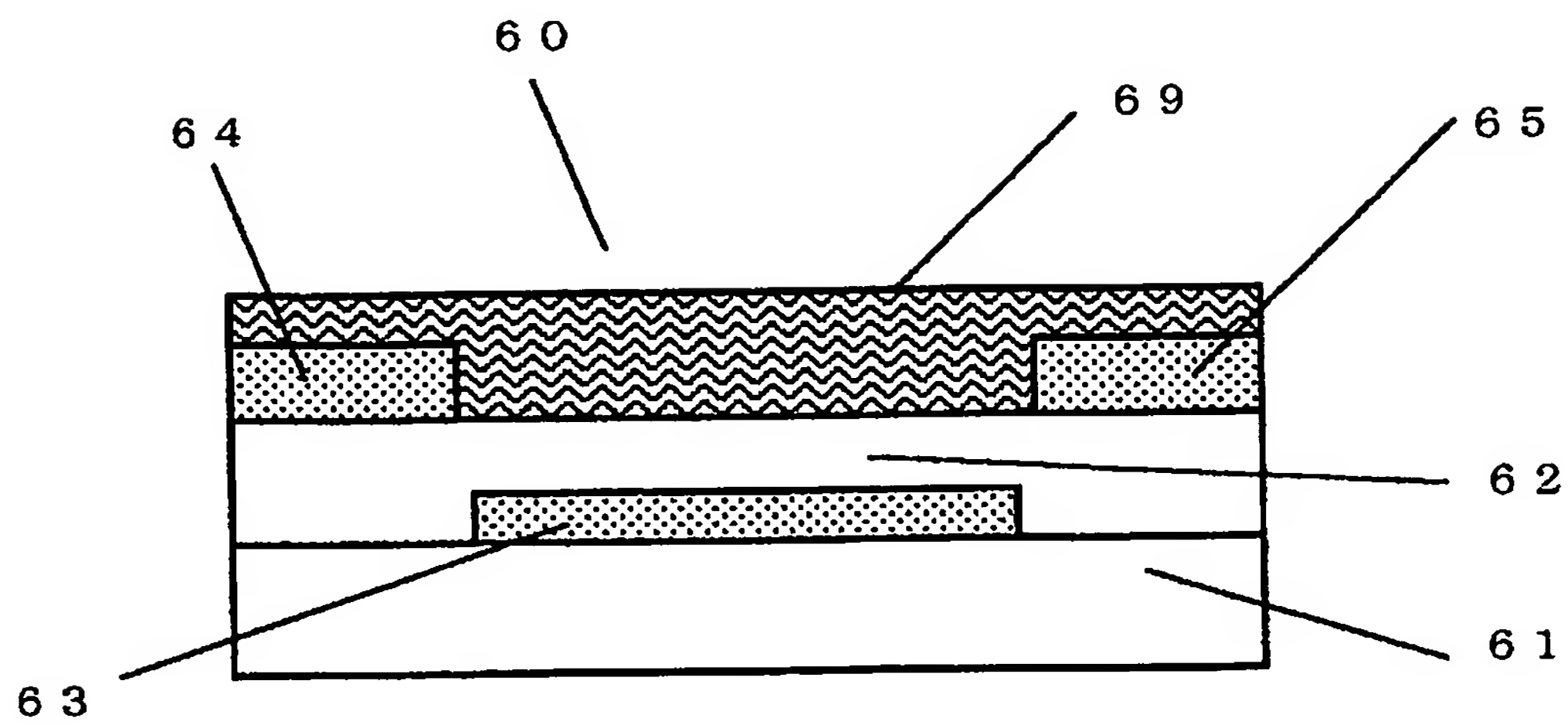
(b)



(c)



【図 5】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 非液晶性の有機半導体化合物および有機化合物とを混合して、液晶性有機半導体混合物とし、その液晶性有機半導体混合物を所定の方向に配向させるように形成することにより、簡便で低コストの方法で少なくとも上記有機半導体化合物の分子を所定の方向に配向させることができ、有機半導体化合物が本来有する高いキャリア移動度をさらに向上させて維持形成した導電性薄膜を提供することを目的とする。

【解決手段】 非液晶性の有機半導体化合物と非液晶性の有機化合物とを少なくとも混合することにより水素結合して液晶性を発現する液晶性有機半導体混合物を作成し、液晶性有機半導体混合物 3 を電極 6、7 を対向配置した基板 2 上に塗布形成し、液晶性有機半導体混合物 3 を所定の方向に配向させ、少なくとも有機半導体化合物が任意の方向に配向するように導電性薄膜 1 を形成する。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 3 8 7 8 8 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社